

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348245

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl. C03C 3/085
C03B 27/04
C03C 3/087
C03C 3/095
C03C 21/00
H01J 29/86

(21)Application number : 2000-166574

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 02.06.2000

(72)Inventor : HACHITANI YOICHI

(54) REINFORCED GLASS, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND GLASS FOR DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide reinforced glass having high bending strength and thick stress-strained layer, glass for a display consisting of the reinforced glass, and particularly to provide a glass panel for a cathode ray tube and a cathode ray tube.

SOLUTION: The reinforced glass is prepared by chemically reinforcing a physically reinforced base glass at the temperature lower than the strain point of the base glass. The reinforced glass has a stress-strained layer of $\geq 250 \mu\text{m}$ thickness and $\geq 300 \text{ MPa}$ bending strength. The glass for a display consists of the aforementioned reinforced glass. The glass panel for a cathode ray tube consists of the glass for a display and the cathode ray tube has the aforementioned glass panel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348245
(P2001-348245A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 3 C 3/085		C 0 3 C 3/085	4 G 0 1 5
C 0 3 B 27/04		C 0 3 B 27/04	4 G 0 5 9
C 0 3 C 3/087		C 0 3 C 3/087	4 G 0 6 2
3/095		3/095	5 C 0 3 2
21/00	1 0 1	21/00	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-166574(P2000-166574)

(22) 出願日 平成12年6月2日(2000. 6. 2)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 蜂谷 洋一

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

(74) 代理人 100080850

弁理士 中村 静男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化ガラス、その製造方法およびディスプレイ用ガラス

(57) 【要約】

【課題】 高い曲げ強度と厚い応力歪み層を有する強化ガラス、該強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス、特に陰極線管用ガラスパネルおよび陰極線管を提供する。

【解決手段】 物理強化されてなる母材ガラスを、母材ガラスの歪み点未満の温度で化学強化してなる強化ガラス、厚み250 μ m以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が300MPa以上である強化ガラス、これらの強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス、該ディスプレイ用ガラスからなる陰極線管用ガラスパネルおよびこのガラスパネルを備えた陰極線管である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 物理強化されてなる母材ガラスを、母材ガラスの歪み点未満の温度で化学強化してなる強化ガラス。

【請求項 2】 厚み 250 μm 以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が 300 MPa 以上である請求項 1 に記載の強化ガラス。

【請求項 3】 母材ガラスが、 Li_2O および／または Na_2O を含み、450℃ 以上の歪み点を有するガラスである請求項 1 または 2 に記載の強化ガラス。

【請求項 4】 母材ガラスに含まれる Li_2O および／または Na_2O の量が 5～20 重量％である請求項 3 に記載の強化ガラス。

【請求項 5】 母材ガラスが、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 TiO_2 、 ZrO_2 および CeO_2 を含むと共に、 MgO および／または CaO を含み、 Li_2O の含有量が 5～20 モル％、 SrO の含有量が 3～15 モル％および ZrO_2 の含有量が 0.1～5 モル％である請求項 1、2 または 3 に記載の強化ガラス。

【請求項 6】 母材ガラスが、必須成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属酸化物、 SrO 、 ZrO_2 、および TiO_2 または CeO_2 あるいはその両方を含み、任意成分として、 BaO および Sb_2O_3 を含むと共に、 SrO の含有量が 5～20 重量％であり、かつ上記必須成分と任意成分の合計含有量が 90 重量％以上である請求項 1、2 または 3 に記載の強化ガラス。

【請求項 7】 厚み 250 μm 以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が 300 MPa 以上であることを特徴とする強化ガラス。

【請求項 8】 X線吸収係数が 28 / cm 以上である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の強化ガラス。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のディスプレイ用ガラスからなることを特徴とする陰極線管用ガラスパネル。

【請求項 11】 請求項 10 に記載のガラスパネルを備えたことを特徴とする陰極線管。

【請求項 12】 アルカリ金属を含む母材ガラスを物理強化したのち、該母材ガラスの歪み点未満の温度において、さらに化学強化することを特徴とする強化ガラスの製造方法。

【請求項 13】 X線吸収係数が 28 / cm 以上の母材ガラスを用い、請求項 12 に記載の方法で作製された強化ガラスをガラスパネルとし、該ガラスパネルとファンネルとをフリットシールにより加熱一体化することを特徴とする陰極線管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強化ガラス、その

製造方法、ディスプレイ用ガラス、陰極線管用ガラスパネル、陰極線管およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高い曲げ強度と厚い応力歪み層を有し、窓ガラス、ディスプレイ用ガラス、メモリーディスク用ガラス、陰極線管用ガラスパネルなどに好適に用いられる強化ガラス、このものを製造する方法、該強化ガラスからなるディスプレイ用ガラスや陰極線管用ガラスパネル、このガラスパネルを備えた陰極線管およびその製造方法に関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】 ガラスの強化方法としては物理強化法と化学強化法が知られている。物理強化法はガラスの徐冷点付近以上の温度から歪み点付近の温度までの冷却速度を大きくすることにより、ガラス表面と内部の温度差を作り、表面に圧縮応力層を得る方法である。この方法によって得られる強化ガラスの曲げ強度は、一般に 200 MPa 程度、歪み層厚さは数百 μm 以上である。風冷強化や液冷強化は物理強化法のうちの 1 つである。しかしながら、このような物理強化法により得られた強化ガラスは、厚い歪み層が得られるものの、高い曲げ強度が得られない、表面の硬度が高くない、強化状態が板厚に大きく依存する、複雑な形状のガラスには不適であるなどの欠点がある。

20

【0003】 一方、化学強化法はガラス表面に化学的な処理を施して、表面に圧縮応力層を得る方法である。例えば、リチウムやナトリウムを含むガラスをナトリウムやカリウムを含む熔融塩中に浸漬し、イオン交換することによって元々存在したガラスのイオンより大きいイオン半径のイオンを押し込み、圧縮応力層を得る方法が知られている。この方法によって得られる強化ガラスの曲げ強度は、一般に 300～700 MPa、歪み層厚さは 10～200 μm である。

30

【0004】 しかしながら、このような化学強化法により得られたガラスは、高い曲げ強度は得られるものの、歪み層厚さが薄く、傷に対して弱いという欠点がある。化学強化ガラスの歪み層厚さは組成に大きく依存しており、イオン交換効率の高いアルミノシリケートガラスでは数百 μm であるが、一般的なソーダライムガラスでは歪み層厚さが 10～30 μm である。そのため、例えばソーダライムガラスを用いた窓ガラスやディスプレイ用ガラスパネル、陰極線管用ガラスパネルにおいては、化学強化ガラスでは厚い歪み層が得られないと考えられてきた。

【0005】 例えば、近年登場した平面ブラウン管に物理強化ガラスパネルが用いられている。平面ブラウン管のガラスパネルは、内部が真空中で大気を平面で受け止めるため高い強度が必要とされるが、この物理強化ガラスパネルの曲げ強度は 100～200 MPa すなわち未強化ガラスの 2 倍程度であり、例えば 36 インチのガラスパネルは 20 mm 程度の厚さが必要とされる。

50

【0006】このCRT用ガラスパネルを化学強化した例が、例えば特開平1-31932号公報や特許第2904067号に記載されている。これらの公報には、CRT用ガラスを400～450℃の硝酸カリウム熔融塩に1～10時間浸漬すると、10～50μmの応力歪み層が得られたとある。しかし、応力歪み層の厚さが50μm以下であると、CRTの製造工程中または製品として使用中に受ける外部の衝撃によって傷が付いた場合、傷が応力歪み層を貫通し、ガラスが破壊することがあった。

【0007】従来、応力歪み層が100μm以上で曲げ強度が500MPa以上のガラスは、例えば特許第2837134号に記載されているように組成範囲が限られていた。特にAl₂O₃を多く含有することでイオン交換効率を向上し、厚い応力歪み層が得られることが知られているが、それによってガラスの液相温度が上昇するため失透しやすくなり、ガラスの製造が困難になる場合が多かった。また熱膨張係数や化学的耐久性などの特性を満足することが難しくなる場合も多い。したがって、組成に大きく依存することがなく、広い組成範囲のガラスに適用できる強化方法が求められてきた。

【0008】また、プラズマディスプレイやCRTのガラスはそれぞれ多くの組成が開示されているが、そのガラスのままでは勿論のこと、物理強化あるいは化学強化だけでは100μm以上の応力歪み層と300MPa以上の曲げ強度を両立することができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、従来の化学強化では厚い応力歪み層が得られない組成のガラスであっても、高い曲げ強度と厚い応力歪み層が付与された強化ガラスを提供すると共に、該強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス、特に陰極線管用ガラスパネルおよびこの陰極線管用ガラスパネルを備えた陰極線管を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、母材ガラスを物理強化し、さらに母材ガラスの歪み点未満の温度で化学強化して得られた強化ガラスにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、(1)物理強化されてなる母材ガラスを、母材ガラスの歪み点未満の温度で化学強化してなる強化ガラス、(2)厚み250μm以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が300MPa以上であることを特徴とする強化ガラス、(3)上記

(1)または(2)の強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス、(4)上記(3)のディスプレイ用ガラスからなることを特徴とする陰極線管用ガラスパネル、

(5)上記(4)のガラスパネルを備えたことを特徴とする陰極線管、(6)アルカリ金属を含む母材ガラスを物理強化したのち、該母材ガラスの歪み点未満の温度において、さらに化学強化することを特徴とする強化ガラスの製造方法、および(7)X線吸収係数が28/cm以上の母材ガラスを用い、上記(6)の方法で作製された強化ガラスをガラスパネルとし、該ガラスパネルとファンネルとをフリットシールにより加熱一体化することを特徴とする陰極線管の製造方法、を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の強化ガラスは、ガラス組成への依存度が極めて小さく、厚い応力歪み層と高い曲げ強度を両立するものである。本発明に使用する母材ガラスは、LiおよびNaのうち少なくとも一方を含有していることが望ましい条件である。まずイオン交換により強い応力歪み層(圧縮応力層)を得るためには、ガラス中の可動イオンをよりイオン半径の大きいイオンに置換しなければならない。効率とコストの観点からLiとNaの置換およびNaとKの置換が有効である。また、イオン交換すなわち化学強化が容易であることの他に、Liおよび/またはNaを適量含むガラスは熱膨張係数がある程度大きく、しかも徐冷点および歪み点が低いため、物理強化も効率的に行えるというメリットがある。そのためLiおよび/またはNaの好ましい含有量は合計量で5～20重量%である。

【0013】本発明の強化ガラスは、母材ガラスを物理強化したのち、さらに化学強化したものであって、上記物理強化の方法は従来慣用されている方法を用いることができる。すなわち、ガラスの徐冷点以上軟化点未満の温度に加熱したガラスを、低温の気体、液体または固体と接触させ、ガラス表面と内部で温度差を作る。ガラスの温度が歪み点付近になるまで冷却するとその温度差が歪みとなってガラス中に残存する。これが応力歪みである。このようなガラスの冷却過程で形成される応力歪みは応力歪み層(圧縮応力層)となっており、ガラスの曲げ強度を向上させる働きをもつ。しかし、極度の冷却温度差はガラスの破壊につながるもので、破壊しない範囲の冷却速度で実用化されている。この物理強化で得られる歪み層厚さは板厚の1/6程度であるが、曲げ強度は実用的に200MPa程度までである。

【0014】化学強化も従来慣用されている方法を用いることができるが、ガラスの歪み点未満の温度で処理することが不可欠である。物理強化の後、化学強化を行う理由はこの点にある。歪み点以上の温度で処理すると、物理強化で形成した歪み層が緩和されて消滅してしまう。具体的には、ガラスの歪み点未満の温度に保持した熔融塩中にガラスを浸漬し、所定時間保持した後、取り出し洗浄する。熔融塩の組成はガラスの組成によって選択するが、Liを含有するガラスの場合はNaイオンを

含む塩を、Naを含有するガラスの場合はKイオンを含む塩を使用するのが効率がよく、有利である。

【0015】上記熔融塩は単体の熔融塩であってもよいし、混合の熔融塩であってもよい。塩の種類は融点が高い硝酸塩が好ましいが、硝酸塩は分解温度も低いので、適宜炭酸塩、硫酸塩などを用いる。処理温度は硝酸塩の場合350～550℃が適当である。浸漬時間は処理温度に左右されるが、生産性の観点から24時間以内が好ましく、特に4時間以内が好ましい。

【0016】物理強化と化学強化の工程は、個々に独立した工程であってもよいし、連続工程であってもよい。例えば、ガラスを徐冷点以上軟化点未満の温度に加熱した後、歪み点未満の温度に保持した熔融塩に素早く浸漬する。この際、ガラス表面と内部で温度差が生じ、応力歪み層が形成される。そのまま熔融塩中に所定時間浸漬すると、ガラス表面と熔融塩の間でイオン交換が起こり、化学強化による圧縮応力層が付加される。

【0017】化学強化されているかどうかは、ガラス表面近傍に含まれる金属イオンの分布を調べれば分かる。よりイオン半径が大きい金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）とよりイオン半径が小さな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）の深さの分布を調べる。（よりイオン半径が大きな金属イオンの密度）／（よりイオン半径が小さな金属イオンの密度）が、ガラスの深層部（例えば、ガラスの厚みの半分の深さの部分）よりも表面に近い部分のほうが大きく、曲げ強度も本発明の範囲に入っていれば、イオン交換による化学強化が行われたものであることが分かる。

【0018】陰極線管用ガラスパネルに用いる場合、本発明では、上記のように比較的ガラスの組成に関する制限が緩やかであるが、物理強化後に行われる化学強化に適したものという見地から、以下に示す母材ガラス1および母材ガラス2が好ましく用いられる。

【0019】まず、母材ガラス1について説明する。この母材ガラス1は、SiO₂、Al₂O₃、Li₂O、Na₂O、SrO、TiO₂、ZrO₂およびCeO₂を含むと共に、MgOおよび／またはCaOを含み、Li₂Oの含有量が5～20モル％、SrOの含有量が3～15モル％およびZrO₂の含有量が0.1～5モル％のガラスである。

【0020】その中でも、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、TiO₂、MgOおよびCaOの含有量が、モル％で、SiO₂ 40～70％、Al₂O₃ 0.1～15％、Na₂O 0.1～10％、MgO 0～15％、CaO 0～15％およびTiO₂ 0.1～15％であり、かつSiO₂+Al₂O₃+Li₂O+Na₂O+SrO+TiO₂+ZrO₂+MgO+CaO+CeO₂の合計含有量が85％以上であるガラスがより好ましい。

【0021】この母材ガラス1は、前記ガラス成分に加え、BaO、ZnO、La₂O₃、Cs₂O、P₂O₅、B₂

O₃、Y₂O₃、Nb₂O₅、Sb₂O₃、SnO₂、K₂O及びFの中から選ばれた1種又は複数種のガラス成分を、合計量で15モル％以下の割合で含むことができる。

【0022】また母材ガラス1は、前記ガラス成分に加え、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cu及びCrの群から選ばれる1種又は複数種のガラス成分を、合計量で1モル％以下の割合で含むことができる。

【0023】母材ガラス1において、SiO₂はガラスの基本成分であり、40モル％未満では耐失透性、化学的耐久性が悪化する。逆に70モル％を超えると溶融が困難になる。したがってSiO₂の含有量は40～70モル％に限定される。好ましくは45～60モル％であり、さらに好ましくは50～55モル％である。

【0024】Al₂O₃はガラスの耐失透性、化学的耐久性及びイオン交換の効率を向上させる成分であるが、0.1モル％未満ではその効果がなく、逆に15モル％を超えると耐失透性が悪化する。したがってAl₂O₃の含有量は0.1～15モル％に限定される。またAl₂O₃はX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは1～10モル％、さらに好ましくは1～5モル％である。

【0025】Li₂Oはガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてNaイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分であるが、5モル％未満ではその効果がなく、20モル％を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。したがってLi₂Oの含有量は5～20モル％に限定される。Li₂OはX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは7～18モル％、さらに好ましくは10～15モル％である。

【0026】Na₂Oはガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてKイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化しブラウニングを防止するため成分である。0.1モル％未満ではその効果がなく、10モル％を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。したがってNa₂Oの含有量は0.1～10モル％に限定される。またNa₂OもX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは1～5モル％である。

【0027】MgOはガラスのヤング率を向上させる成分であり、0～15モル％の範囲で含有させることができる。15モル％を超えるとX線吸収係数が低下する。したがってMgOの含有量は0～15モル％に限定される。好ましい含有量は5～10モル％である。

【0028】CaOはガラスのX線吸収係数及びヤング率を向上させる成分であり、0～15モル％の範囲で含有させることができる。15モル％を超えると液相温度が上昇する。したがってCaOの含有量は0～15モル％に限定される。好ましい含有量は5～10モル％である。

【0029】SrOは本発明のガラスにおいて重要な役割を果たす成分である。SrOは、X線吸収係数を高め

る効果が著しい成分であるが、添加によってヤング率や曲げ強度を著しく低下することがないことが分かった。3モル%未満ではX線吸収係数が28に満たず、逆に15モル%を超えると耐失透性が低下する。したがってSrOの含有量は3～15モル%に限定される。好ましい含有量は5～13モル%である。

【0030】任意成分であるBaOはガラスのX線吸収係数を向上させる成分であるので、含有させることができる。しかし、BaOはX線吸収係数を上げる働きがSrOの半分程度であり、ヤング率を低下させる成分でもあるので、BaOの好ましい含有量は0～5モル%である。

【0031】任意成分であるZnOはX線吸収係数を高める効果が大いだが、曲げ強度やヤング率を低下させるので、5モル%未満が好ましい。

【0032】TiO₂はガラスのヤング率とX線吸収係数を向上させ、X線による着色を防止する成分である。0.1モル%未満ではその効果がなく、逆に15モル%を超えると耐失透性が低下する。したがってTiO₂の含有量は0.1～15モル%に限定される。またTiO₂はガラスの透過光のうち短波長域を吸収し、着色しやすいので、好ましい含有量は0.1～5モル%である。

【0033】ZrO₂も本発明のガラスにおいて重要な役割を果たす成分のうちの1つである。ZrO₂は、ガラスのヤング率とX線吸収係数及び曲げ強度を向上させる成分である。0.1モル%未満ではその効果がなく、逆に6モル%を超えるとガラスの解け残りが発生しやすい。したがってZrO₂の含有量は0.1～5モル%に限定される。好ましい含有量は1～3モル%である。

【0034】CeO₂は、X線による着色（ブラウニング）を防止する成分である。好ましい含有量は0.01～1モル%である。任意成分であるK₂Oは、X線による着色（ブラウニング）を防止する上で、母材ガラス中に含有させることができる。好ましい含有量は0～5モル%である。

【0035】この他、La₂O₃、Cs₂O、P₂O₅、B₂O₃、Y₂O₃、Nb₂O₅、Sb₂O₃、SnO₂及びFなどのうちの1種又は複数種を、溶融性の向上、清澄、耐失透性の向上、ガラスの粘度の調整、熱膨張係数やX線吸収係数の調整、ヤング率の調整、イオン交換速度の調整、ソラリゼーションの防止、ブラウニングの防止など、ガラスの製造を容易にしたり、特性を調整する目的で適宜添加することができる。さらに、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cu及びCrなどのうちの1種又は複数種を、ガラスの透過率を調整する目的で適宜添加することができる。

【0036】なお、母材ガラス1は、PbOを実質的に含まない。これは、PbOの使用は環境上好ましくなく、また、PbOは化学強化を悪くする成分であり、またヤング率を低下させる成分であるからである。

【0037】この母材ガラス1において、より好ましい組成1は、ガラス成分として、モル%で

SiO ₂	50～60%
Al ₂ O ₃	1～5%
Li ₂ O	10～20%
Na ₂ O	0.1～8%
CeO ₂	0.01～1%
MgO	1～10%
CaO	1～10%
SrO	5～10%
TiO ₂	0.1～5%
ZrO ₂	1～5%

を含む組成である。

【0038】この組成1のメリットは、SiO₂が多く、TiO₂が少ない上記組成範囲では、ヤング率95GPa以上、曲げ強度400MPa以上、しかも耐失透性に優れるガラスを得ることができること、SrOの含有量を多くするほどX線吸収係数を大きくすることができることである。

【0039】また、母材ガラス1において、より好ましい組成2は、ガラス成分として、モル%で、

SiO ₂	40～50%
Al ₂ O ₃	1～5%
Li ₂ O	7～15%
Na ₂ O	0.1～8%
CeO ₂	0.01～1%
MgO	1～10%
CaO	1～10%
MgO+CaO	10～30%
SrO	5～15%
TiO ₂	5～15%
ZrO ₂	1～5%

を含む組成である。

【0040】この組成2のメリットは、TiO₂の多い上記組成範囲では、ヤング率100GPa以上、曲げ強度400MPa以上を得ることができること、SrOの含有量を多くするほどX線吸収係数を大きくすることができることである。なお、前記組成範囲1の特徴は、耐失透性、成形の容易さが上記組成範囲2より優れていることである。上記組成範囲2の特徴は、ヤング率が前記組成範囲1より大きいことである。

【0041】また、上述した母材ガラス1におけるより好ましい組成1及び組成2のガラスは、化学強化後のガラス表面のヌーブ硬さが、通常600GPa以上（特に650GPa以上）である。ヌーブ硬さが大きいので、化学強化によって、表面の傷の成長を防げるだけでなく、深い傷を生じにくくすることができる。

【0042】この母材ガラス1の作製方法としては特に制限はなく、従来使用されている方法を用いることができる。例えば、ガラス原料として酸化物、水酸化物、炭

酸塩、硝酸塩、塩化物、硫化物などを適宜用い、所望の組成になるように秤量し、混合して調合原料とする。これを耐熱坩堝に入れ1300～1500℃程度の温度で熔融し、攪拌、清澄して均質な熔融ガラスとする。次いでガラスを成形枠に鋳込み、ガラスブロックを形成するか、シートに成形するか、あるいは陰極線管（CRT）形状にプレス成形する。ガラスの徐冷点近くに加熱した炉に移し、室温まで冷却する。徐冷して得られたガラスブロックはスライス、研磨などが施され、シート成形ガラスは必要に応じて切断、研磨、熱曲げ加工などが施され、プレス成形ガラスも必要に応じて研磨が施される。

【0043】次に、母材ガラス2について説明するこの母材ガラス2は、必須成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属酸化物、 SrO 、 ZrO_2 、および TiO_2 または CeO_2 あるいはその両方を含み、任意成分として、 BaO および Sb_2O_3 を含むと共に、 SrO の含有量が5～20重量%であり、かつ上記必須成分と任意成分の合計含有量が90重量%以上のガラスである。

【0044】上記 Al_2O_3 の含有量は、化学強化によって厚い応力歪み層が得られることから、0.1～20重量%であることが望ましく、4.0重量%より多く20重量%以下であることがより望ましく、5～20重量%であることがさらに望ましい。

【0045】この母材ガラス2の中で、さらに好ましいガラス組成は、上記アルカリ金属酸化物として、重量%で、 Li_2O 0～3%、 Na_2O 4～20%および K_2O 1～10%を含むと共に、上記 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 BaO および Sb_2O_3 の含有量が、重量%で、 SiO_2 40～70%、 ZrO_2 1～7%、 TiO_2 0.1～1%、 CeO_2 0.1～1%、 BaO 0～15%および Sb_2O_3 0～1%である。

【0046】この母材ガラス2は、X線照射による着色を防ぐ上から、実質的に鉛を含まないことが望ましい。ここで実質的に鉛を含まないとは不純物は別として、鉛を含まないことを言う。鉛は、環境上好ましくなく、また、化学強化を悪くすると共に、ヤング率を低下させる成分である。

【0047】母材ガラス2は、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 La_2O_3 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 およびFの中から選ばれた少なくとも1種の成分を、10重量%以下の割合で含有することができる。上記母材ガラス2において、 SiO_2 はガラスの基本成分であり、40重量%未満では化学的耐久性、耐失透性が悪化する。逆に70重量%を超えると溶融が困難になる。したがって SiO_2 の含有量は40～70重量%に限定される。好ましくは55～65重量%である。

【0048】 Al_2O_3 はガラスの耐失透性、化学的耐久性、イオン交換速度を向上させる最も重要な成分であ

る。0.1重量%以下では失速しやすく、厚い応力歪み層を得るための処理に時間を要する。逆に20重量%を超えると耐失透性が悪化する。したがって Al_2O_3 の含有量は0.1重量%より多く、20重量%以下にすることが望ましいが、厚い応力歪み層、例えば深さ100 μm 以上の応力歪み層を形成するには、 Al_2O_3 の含有量を5～20重量%とすることが好ましく、4.0重量%より多く20重量%以下とすることがより好ましく、さらに好ましくは10～15重量%である。

【0049】母材ガラスに含まれるアルカリ金属酸化物としては、 Na_2O 及び K_2O 、または Li_2O 及び Na_2O 及び K_2O であることが好ましい。 Li_2O は必須成分ではないが、ガラスの溶融性を向上する成分である、ガラス表層部でイオン交換処理浴中の主として Na イオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分であるので、添加することによりイオン交換効率を向上することができる。しかし3重量%を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下する上、ガラスの粘度が小さくなりガラス成形が難しくなる。したがって Li_2O の含有量は0～3重量%とすることが好ましく、より好ましくは0～1重量%である。

【0050】 Na_2O はガラスの溶融性を向上させる成分であるとともに、ガラス表層部でイオン交換処理浴中の主として K イオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分である。4重量%未満ではその効果が乏しく、20重量%を超えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。したがって Na_2O の含有量は4～20重量%とすることが好ましく、より好ましくは5～10重量%である。

【0051】 K_2O はガラスの溶融性を向上するとともに、X線照射によるガラスの着色を防止する成分である。1重量%未満ではその効果がなく、逆に10重量%を超えるとイオン交換速度が低下する。したがって K_2O の含有量は1～10重量%とすることが好ましく、より好ましくは5～10重量%である。

【0052】 SrO は、X線吸収係数を向上する効果が大きく、しかもガラスの溶融性を向上させるための重要な成分である。さらに、イオン交換を促進する働きを有する Al_2O_3 を比較的多量に含有させることができる成分でもある。 SrO の含有量が5重量%未満ではX線吸収係数が28/cmに届かず、逆に20重量%を超えると液相温度が上昇する。したがって SrO の含有量は5～20重量%とすることが好ましく、より好ましい含有量は8～15重量%である。

【0053】 BaO は必須成分ではないが、X線吸収係数を向上させ、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、 SrO よりもX線吸収係数を向上する効果は小さいが、安価なため好ましく使用できる。 BaO が15重量%を超えるとイオン交換効率が低下する。そのため BaO の含有量は0～15重量%とすることが好ましく、よ

り好ましい含有量は5~12重量%である。

【0054】ZrO₂はX線吸収係数を高めるとともに、ガラスの化学的耐久性、耐失透性、イオン交換効率を向上させる重要な成分である。ZrO₂の含有量が1重量%未満ではその効果がなく、逆に7重量%を超えるとガラスに溶けにくくなる。したがってZrO₂の含有量は1~7重量%とすることが好ましく、より好ましい含有量は2~5重量%である。

【0055】TiO₂はX線照射によるガラスの着色を防止する成分である。0.1重量%未満ではその効果がなく、逆に1重量%を超えるとガラスの着色が大きくなる。したがってTiO₂の含有量は0.1~1重量%とすることが好ましい。CeO₂はX線照射によるガラスの着色を防止する成分である。0.1重量%未満ではその効果がなく、逆に1重量%を超えるとガラスが黄色く着色しやすい。したがってCeO₂の含有量は0.1~1重量%とすることが好ましい。

【0056】MgO、CaO、ZnOは必須成分ではないが、ガラスの熔融性を向上させる成分であるので含有することができる。好ましい含有量は0~4重量%である。Sb₂O₃も必須成分ではないが、清澄剤として好ましく用いられる。Sb₂O₃の含有量は0~1重量%が好ましい。

【0057】この他、La₂O₃、P₂O₅、B₂O₃、SnO₂、NiO、Co₂O₃、Cr₂O₃およびFなどを、熔融性の向上、清澄、熱膨張係数やX線吸収係数の調整、イオン交換速度の調整、ソラリゼーションの防止、透過率の調整などの目的で適宜用いることができる。

【0058】この母材ガラス2の作製方法としては特に制限はなく、従来慣用されている方法を用いることができる。例えば、ガラス原料として酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫化物などを適宜用い、所望の組成になるように秤量し、混合して調合原料とする。これを耐熱坩堝に入れ1400~1500℃程度の温度で熔融し、攪拌、清澄して均質な熔融ガラスとする。次いでガラスを成形枠に鋳込み、ガラスブロックを形成した後、ガラスの徐冷点近くに加熱した炉に移し、室温まで冷却する。徐冷して得られたガラスブロックは切断、研磨などが施される。

【0059】上記母材ガラス1、2ともに、化学強化及びX線吸収特性に優れたガラスであるが、このような母材ガラスに限らず、ソーダライムガラスなどの一般的なガラスも母材ガラスとして使用することができる。

【0060】本発明の強化ガラスは、アルカリ金属を含む前述の母材ガラスを物理強化したのち、該母材ガラスの歪み点未満の温度において、さらに化学強化することにより、製造することができる。本発明の強化ガラスは、このように、特定のガラス組成の母材ガラスを物理強化、次いで化学強化することにより、厚み250μm以上、好ましくは300μm以上、さらに好ましくは4

00μm以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が300MPa以上、好ましくは350MPa以上、さらに好ましくは400MPa以上、X線吸収係数が28/cm以上のものにすることができる。

【0061】応力歪み層の厚さは、精密歪み計を用いたバビネ補正法又は偏光顕微鏡を用いる方法などで求めることができる。精密歪み計を用いたバビネ補正法に関しては、市販されている測定装置を用いればよい。偏光顕微鏡を用いる方法は、まずガラス試料をイオン交換表面に垂直に切断し、その断面を厚さ0.5mm以下となるよう薄く研磨した後、偏光顕微鏡にて研磨面に垂直に偏光を入射し直交ニコルにて観察する。化学強化ガラスは、表面近傍に応力歪み層が形成されるため、表面から明るさや色の変化している部分の距離を測定することによって歪み層厚さを測定することができる。

【0062】化学強化ガラスと物理強化ガラスの差異は、ガラスパネル表面近傍に含まれる金属イオンの分布を調べれば分かる。具体的には、よりイオン半径が大きな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）と、よりイオン半径の小さな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）の深さ分布を調べる。（よりイオン半径の大きな金属イオンの密度）／（よりイオン半径の小さな金属イオンの密度）が、ガラスの深層部（例えば、ガラスの厚みの半分の深さの部分）よりも表面に近い部分の方が大きい。したがって、本発明の強化ガラスは、化学強化により形成された応力歪み層が比較的表面に近い部分に見られ、比較的深い部分には応力歪み層が形成されているものの、上記のような化学強化に特徴的な金属イオンの分布が見られないものである。

【0063】本発明はまた、厚み250μm以上の応力歪み層を有し、かつ曲げ強度が300MPa以上である強化ガラス、好ましくは、X線吸収係数が28/cm以上である強化ガラスをも提供するものである。

【0064】本発明の強化ガラスは、曲げ強度が300MPa以上のとき、応力歪み層の厚みは250μm以上であり、好ましくは300μm以上、特に好ましくは400μm以上である。また、曲げ強度が350MPa以上のときも、応力歪み層の厚みは250μm以上であり、好ましくは300μm以上、特に好ましくは400μm以上である。さらに曲げ強度が400MPa以上のときも、応力歪み層の厚みは250μm以上であり、好ましくは300μm以上、特に好ましくは400μm以上である。

【0065】さらに、前述の本発明の強化ガラスからなるディスプレイ用ガラス、このディスプレイ用ガラスからなる陰極線管用ガラスパネル、該ガラスパネルを備えた陰極線管、並びにX線吸収係数が28/cm以上の母材ガラスを用い、前述の方法で作製された強化ガラスをガラスパネルとし、該ガラスパネルとファンネルとをフリットシールにより加熱一体化して、陰極線管を製造す

る方法も提供するものである。

【0066】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0067】なお、得られた強化ガラスの応力歪み層の厚さおよび曲げ強度は下記の方法に従って測定した。

(1) 応力歪み層の厚さ

試験片の断面を研磨し、偏光顕微鏡にて測定した。

(2) 曲げ強度

65×10×1mmの試験片について JIS R1601 の3点曲げ試験に準じて測定した。

【0068】実施例1

表1

	応力歪み層	曲げ強度
本発明	800 μ m	400MPa
風冷強化のみ	800 μ m	150MPa
化学強化のみ	30 μ m	300MPa

【0070】なお、上記ソーダライムガラスの組成は重量%表示で以下の通りである。

SiO ₂	71.2%
Al ₂ O ₃	1.5%
Na ₂ O	13.1%
K ₂ O	0.9%
MgO	4.1%
CaO	8.9%

【0071】実施例2

厚さ8mmのCRT用ガラスを約700℃加熱し、次い

表2

	応力歪み層	曲げ強度
本発明	1mm	350MPa
物理強化のみ	1mm	150MPa
化学強化のみ	50 μ m	250MPa

【0073】なお、CRT用ガラスの組成は、重量%表示で以下の通りである。

SiO ₂	60.6%
Al ₂ O ₃	1.0%
Na ₂ O	6.6%
K ₂ O	8.6%
MgO	0.3%
CaO	0.4%
SrO	10.4%
BaO	9.0%
TiO ₂	0.5%
ZrO ₂	2.1%
CeO ₂	0.2%

厚さ5mmのソーダライムガラスを約700℃に加熱し、500W/m²・℃の冷却能のノズルから吹き出した空気ジェットで500℃まで冷却し、500℃から室温まで徐冷した。次いでそのガラスを450℃に保持した硝酸カリウムの熔融塩中に浸漬し、4時間保持後、取り出し室温まで冷却後、洗浄した。得られたガラスの応力歪み層の厚さと曲げ強度を測定した、結果を表1に示す。なお、同組成のガラスで風冷強化のみで処理したサンプル、化学強化のみで処理したサンプルを同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

でそのガラスを420℃に保持した硝酸カリウムの熔融塩中に浸漬した。そのまま4時間保持後、取り出し室温まで冷却後、洗浄した。得られたガラスの応力歪み層の厚さと曲げ強度を測定した。結果を表2に示す。なお、同組成のガラスで物理強化のみで処理したサンプル、化学強化のみで処理したサンプルを同様に測定した。その結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

Sb ₂ O ₃	0.3%
--------------------------------	------

【0074】実施例3

厚さ8mmのCRT用ガラスを約700℃に加熱し、次いでそのガラスを400℃に保持した硝酸ナトリウム（40重量%）と硝酸カリウム（60重量%）の熔融塩中に浸漬した。そのまま4時間保持後、取り出し室温まで冷却後、洗浄した。得られたガラスの応力歪み層の厚さと曲げ強度を測定した。結果を表3に示す。なお、同組成のガラスで物理強化のみで処理したサンプル、化学強化のみで処理したサンプルを同様に測定した。その結果を表3に示す。

【0075】

【表3】

表 3

	応力歪み層	曲げ強度
本発明	1 mm	650 MPa
物理強化のみ	1 mm	150 MPa
化学強化のみ	100 μ m	600 MPa

【0076】なお、CRT用ガラスの組成は、モル%表示で以下の通りである。

SiO ₂	62.0%
Al ₂ O ₃	2.0%
Li ₂ O	13.0%
Na ₂ O	1.0%
MgO	4.0%
CaO	6.8%
SrO	5.0%
TiO ₂	2.0%
ZrO ₂	4.0%
CeO ₂	0.1%
Sb ₂ O ₃	0.1%

NiO 0.05%

Co₂O₃ 0.01%

【0077】実施例 4

10 厚さ 8 mm の CRT 用ガラスを約 700℃ に加熱し、次いでそのガラスを 400℃ に保持した硝酸カリウムの熔融塩中に浸漬した。そのまま 4 時間保持後、取り出し室温まで冷却後、洗浄した。得られたスの応力歪み層の厚さと曲げ強度を測定した。結果を表 4 に示す。なお、同組成のガラスで物理強化のみで処理したサンプル、化学強化のみで処理したサンプルを同様に測定した。その結果を表 4 に示す。

【0078】

【表 4】

表 4

	応力歪み層	曲げ強度
本発明	1 mm	400 MPa
物理強化のみ	1 mm	150 MPa
化学強化のみ	100 μ m	350 MPa

【0079】なお、CRT用ガラスの組成は、重量%表示で以下の通りである。

SiO ₂	47.5%
Al ₂ O ₃	15.5%
Na ₂ O	10.5%
K ₂ O	5.0%
SrO	9.5%
BaO	6.5%
TiO ₂	0.5%
ZrO ₂	4.5%
CeO ₂	0.3%
Sb ₂ O ₃	0.2%

【0080】以上の各実施例で得られた強化ガラスをフ

ァネルとフリットシールにより加熱して一体化し、陰極線管を得た。なお、加熱は、応力歪み層の応力が緩和されないよう、ガラスの歪み点未満で行うことが望ましい。このようにして、厚みが 250 μ m 以上の応力歪み層を有し、曲げ強度が 300 MPa 以上のガラスパネルを有する陰極線管を得ることができる。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、従来、厚い応力歪み層と高い曲げ強度の両立が困難であった組成のガラスにおいても、厚い応力歪み層と高い曲げ強度が付与された強化ガラスを容易に得ることができる。本発明の強化ガラスは、特に、ディスプレイ用ガラスパネルに好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01J 29/86

識別記号

F I

H01J 29/86

ターコード (参考)

Z

F ターム(参考) 4G015 CA04 CB01 CB03
4G059 AA07 AA08 AB01 AB11 HB03
HB13 HB14 HB15 HB23
4G062 AA03 AA04 AA18 BB01 BB03
DA05 DA06 DA07 DB03 DB04
DC01 DD01 DE01 DF01 EA01
EA04 EB03 EB04 EC02 EC03
ED02 ED03 EE02 EE03 EF01
EF03 EF04 EG01 EG03 FA01
FA10 FB01 FB02 FC01 FC03
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01
FJ01 FK01 FL01 FL02 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH12 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM12 MM25 MM27
NN14 NN33
5C032 AA02 BB03 BB04